

**Ni MEMBER FOR SOLDERING, MANUFACTURE OF ELECTRIC PARTS
AND HEAT RADIATING MEMBER**

Patent Number: JP2001025892

Publication date: 2001-01-30

Inventor(s): SAKAWA MORIKAZU; TERASAKI RYUICHI

Applicant(s): DENKI KAGAKU KOGYO KK

Requested Patent: ☐ JP2001025892

Application Number: JP19990198322 19990713

Priority Number(s):

IPC Classification: B23K35/30; C23C18/31; C23C18/32; H01L23/12; H01L23/36; H01L23/373

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain Ni material, on which the soldered joining having high stability and high reliability can be obtained, by forming the surface of the Ni material containing B having no crack having not higher than a specified value in a half value width of Ni (111) with an X-ray diffraction.

SOLUTION: This Ni material for soldering contains B and has the surface having no crack of ≤ 1.0 deg. in the half value width of Ni (111) with the X-ray diffraction and is suitable for heat radiating parts. Since Ni on the soldering surface has excellent crystallization, a soldering wettability is good. The Ni material containing B is obtained with an electroless plating method by using dimethylamine borano, etc., as a reducing agent and produced by executing heat treatment under non-oxidizing atmosphere at 250-300 deg.C for 15 min-1 hr. Hydrogen having the effect for reducing the oxide film on the surface is desirable as the non-oxidizing atmosphere. The electroless plating is executed to Ni containing B on a metal-ceramic composite material, and the Ni material obtained by executing the heat treatment under non-oxidizing atmosphere is suitable for producing the heat radiating parts.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-25892
(P2001-25892A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム* (参考)
B 2 3 K 35/30	3 1 0	B 2 3 K 35/30	3 1 0 D 4 K 0 2 2
C 2 3 C 18/31		C 2 3 C 18/31	A 5 F 0 3 6
18/32		18/32	
H 0 1 L 23/12		H 0 1 L 23/12	J
23/36		23/36	C
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-198322

(22) 出願日 平成11年7月13日 (1999.7.13)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 坂輪 盛一

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化

学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 寺崎 隆一

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化

学工業株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 4K022 AA02 AA04 AA42 AA49 BA04

BA14 DA01 EA01

5F036 AA01 BB08 BD01 BD11 BD13

(54) 【発明の名称】 はんだ付け用Ni部材、電気部品と放熱部品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い信頼性のはんだ接合が確保できる放熱部品を提供する。

【解決手段】 Bを含有し、しかもX線回折によるNi (111) の半価幅が1.0度以下のクラックの無い表面を有するはんだ付け用Ni材であり、基板上にBを含有するNiを無電解めっきし、非酸化性雰囲気中で熱処理することで前記はんだ付け用Ni材を製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】Bを含有し、しかもX線回折によるNi(111)の半価幅が1.0度以下のクラックの無い表面を有するはんだ付け用Ni材。

【請求項2】請求項1記載のNi材を用いることを特徴とする電気部品。

【請求項3】放熱部品として用いられることを特徴とする請求項2記載の電気部品。

【請求項4】基板上にBを含有するNiを無電解めっきし、非酸化性雰囲気中で熱処理することを特徴とするはんだ付け用Ni材の製造方法。

【請求項5】金属-セラミックス複合体上に、Bを含有するNiを無電解めっきし、非酸化性雰囲気中で熱処理することを特徴とする放熱部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子等をはんだ付けするセラミックス回路基板、ICパッケージ等の電気部品に関するものであり、特に前記電気部品に接触して用いられる金属-セラミックス複合材等からなる放熱部品とその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、半導体素子を搭載するための回路基板として、セラミックス回路基板や樹脂回路基板等の種々の絶縁性回路基板が用いられているが、近年、回路基板の小型化、半導体素子の高集積化が進むに従い、これらの回路基板における絶縁材料の放熱特性の一層の向上が望まれている。前記セラミックス基板材料としては、ベリリア(BeO)を添加した炭化珪素(SiC)、窒化アルミニウム(AlN)、窒化珪素(Si₃N₄)等が公知である。

【0003】セラミックスを回路基板やパッケージ用基体等として用いる場合、半導体素子からの発生熱を回路基板裏面等に設けられる放熱部品を介して外部に発散させて、半導体素子の動作特性を確保している。前記放熱部品材料としては、Cu、Mo/W、最近では、炭化珪素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化珪素等の多孔質セラミックスの空隙部にアルミニウム、銅等の金属や合金を含浸し複合一体化した金属-セラミックス複合体などが用いられる。

【0004】回路基板の放熱部品への接合は、通常、はんだ付けにより行われるので、回路基板及び放熱部品のはんだ付けする表面には、はんだ濡れ性の良好なNiめっき膜を形成することが行われている。

【0005】はんだとしてはフラックス入りのものが多く用いられてきたが、近年、フラックスを用いない(いわゆる、フラックスレスの)はんだをリフロー炉により接合する方法が作業上、環境上好ましいことから、採用されるようになってきている。

【0006】しかし、フラックスレスはんだの場合、N

iめっき表面の酸化などにより、はんだ濡れ不良が発生し、接合不良を起こすという問題がある。また、濡れ性が良好な場合においては、フィレットとよばれるはんだ側面形状が斜めに形成されるが、濡れ広がりが悪い場合には、前記フィレットの形状がいびつになり、これが原因として接合後に熱疲労を受けて、クラックが発生する問題もある。

【0007】表面が酸化しにくいNi膜を得る方法として、電気めっきによる方法があるが、後述する無電解めっき法に比べて、コストが掛かること、部材の形状や面積によって所定膜厚を得るために、条件をその都度設定する必要があり、またエッジ部の電流集中による膜厚分布の不均一が発生したり、めっき工程のスループットが無電解めっきに比べ悪いという製造上の問題点がある。

【0008】一方、無電解めっき法でNi膜を得る方法では、コスト的には優位に得ることが出来るものの、Niめっき表面が酸化し易く、はんだ濡れ不良を生じやすいという問題があり、例えば、次亜リン酸ナトリウムなどを還元剤の存在下で形成した無電解Ni-Pめっき膜を採用すること、或いは、ジメチルアミンボランなどを還元剤とする無電解Ni-Bめっきを形成する方法が試みられている。

【0009】尚、無電解めっきにより得られるNi膜は、その膜厚が薄いと、ピンホールが残り、耐食性の観点で問題であるので、通常5μmから10μmとする必要があるが、Ni-BはNi-Pに比べコストが高いために、Ni-Pを下地としてNi-Bをその上にめっきするケースが多い。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】即ち、電気めっき法によるNi膜は、一般的にははんだ濡れ性が良好であるもののコスト的に満足できるものではないし、無電解めっき法によるものでははんだ濡れ性が劣り、接合不良が発生することがあり、高安定で、信頼性の高いはんだ接合が達成可能なNi材が、特に電気部品とその放熱部品の分野で切望されている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、無電解めっきのプロセス上の特徴を生かし、電気メッキ法のNiと同等以上にはんだ濡れ性に優れたNi材を提供すること、特に、半導体を搭載する回路基板に適用して高い信頼性のはんだ接合が確保できる放熱部品を提供することにある。

【0012】即ち、本発明は、Bを含有し、X線回折によるNi(111)の半価幅が1.0度以下のクラックの無い表面を有することを特徴とするはんだ付け用Ni材である。

【0013】また、本発明は、前記はんだ付け用Ni材を用いたことを特徴とする電気部品であり、放熱部品で

ある。

【0014】更に、本発明は、基板上にBを含有するNiを無電解めっきし、非酸化性雰囲気中で熱処理することを特徴とするはんだ付け用Ni材の製造方法であり、金属-セラミックス複合体上にBを含有するNiを無電解めっきし、非酸化性雰囲気中で熱処理することを特徴とする放熱部品の製造方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】はんだ付けが良好に行われるためには、溶融状態にあるはんだが母材に対して濡れ性がよいことが重要である。溶融したはんだが母材に濡れ広がる1つの機構として、界面における金属原子の相互拡散、合金層形成があげられるが、それらを妨げる要因の1つにNi表面の酸化がある。

【0016】Ni表面の酸化状態を知ることについては、XPSによる Ni_2O_3 とNiの強度比をとることにより定量が可能である(表面技術; Vol. 44, No. 11, 1993)。はんだ濡れ性に違いのある電気めっき法のNiと無電解めっき法のNiとを比較すると、めっき直後においてはその値に違いは認められないが、経時的に無電解Niの方が大きくなる傾向があり、特にPを含有するNi-Pにおいて顕著に認められる。

【0017】本発明者らは、この原因について検討し、BやPを含有する無電解めっきで得られたNiは、電気めっきで得られたもののほどに結晶性が良くないためにはんだ濡れ性に劣っていること、また、酸化の進行速度の相違がNiの結晶性の違いによるものであること、そして、はんだ濡れ性が不良である前記BやPを含有する無電解めっき法で得られるNiを、非酸化性雰囲気中で加熱処理し、特定な値以上にまで結晶性を高めることにより、はんだ濡れ性を大幅に改良できるということを見出し、本発明に至ったものである。

【0018】即ち、本発明のNi材は、Bを含有するNi材であり、しかもX線回折による(111)の半値幅が1.0度以下である面を有することを特徴とする。即ち、はんだ接合に用いる面が、(111)の半値幅が1.0度を超える程度に結晶性が悪い面ばかりのNi材では、本発明の目的を達成できない。

【0019】電気めっき法のNiと無電解めっき法のNiの両者について、後述する方法により、X線回折測定した結果が、それぞれ図1と図2である。Niは面心立方構造の結晶構造を有しており、通常は(111)と(200)の配向を持っている。図1、図2を対比すれば明らかなように、電気Niめっき膜の各回折ピークの半値幅が小さいのに対し、無電解Ni-Bめっきの各回折ピークの半値幅が大きく、電気めっきの方が結晶性が良好であることを示している。そして、結晶性が良好であるほど、表面の酸化は進行しにくく、結果として、はんだ濡れ性が高いレベルで維持されると推察される。

【0020】また、一般に、固体表面に液滴を置くと、

固体と液体の性質によってある形状になるが、この場合、液体と固体が接する点における液体表面と固体-液体界面とのなす角を接触角と呼び、濡れ性を表す尺度にされている。Young及びDupreの式から、接触角が小さいほど、そして母材(固体)の表面エネルギーが大きいほど、二相間の界面を引き離して、二つの新しい表面をつくるのに必要は仕事(付着仕事)が大きくなり、結果的にははんだが濡れ広がる。母材の表面エネルギーについては、結晶の配向により異なり、面心立方構造をもつNiの場合には、(111)の方が(200)よりも表面エネルギーが大きいので、(111)の配向がはんだ濡れ性に重要な影響を与える。以上の通りに、結晶性もさることながら、配向性も重要であり、(111)の配向性が大きいほど好ましい。

【0021】また、本発明において、Ni材がBを含有する理由については、次の通りである。無電解Niめっきについては、前述したように次亜リン酸ナトリウムなどを還元剤とするNi-Pめっきや、ジメチルアミンボランなどを還元剤とするNi-Bがあり、両者とも熱処理により結晶性の向上を図ることができるが、Ni-Pめっきの結晶性はNi-Bめっきの結晶性より悪く、本発明の結晶性が高いNi材をえる素材としてはNi-Bの方がより好ましいからである。

【0022】尚、本発明において、めっき膜厚については特に限定する特段の理由はないが、あまりに薄いと光沢が出ない、ピンホールが残り、耐食性が充分でない等の問題が生じる恐れがあるので、5 μ m以上とすることが好ましい。

【0023】本発明のNi材を得る方法としては、まず、従来公知の無電解めっき法によりBを含有するNi材を準備し、これを非酸化雰囲気中で熱処理するだけで得ることができる。

【0024】熱処理時の雰囲気は、表面にNi酸化膜の形成を抑制することを目的としているので、例えば、真空中、水素、窒素、アルゴン、ヘリウム等を選択すればよいが、これらのうちで、水素を選択すれば、表面の酸化膜を還元する効果もあるので、より好ましい。

【0025】熱処理時の温度は250℃から300℃が好ましい。250℃未満の温度では結晶化が十分になされず、300℃を超える温度では、結晶化は速やかに進むものの、Ni表面にマイクロクラックが発生し、はんだ濡れ広がりを物理的に抑制する場合がある。

【0026】熱処理中の前記温度領域での保持時間については、15分から1時間程度で十分であるが、さらに長くしても特に問題はない。

【0027】<X線回折測定方法>本発明におけるX線回折測定方法は、例えば、MXP-18型X線回折装置(マックスサイエンス社製)を用い、X線源としてCu陰極を用い、印加電圧50kV、印加電流300mAで得られるCuK α 線($\lambda=0.154$ nm)を線源とす

る。走査はFT法で、入射角を2度と固定し、 2θ スキャンし、平行光学系で行う。測定範囲は30~60度を0.02度ステップで測定時間を5秒/ステップとする。また、フィラメントコイルの断面方向からX線を取り出すポイント光源を採用する。

【0028】上記で得られたチャートから次の手順で結晶性の評価をする。まず、測定データに対し、半価幅=1度(50点スムージング)にてスムージング処理を行い、Ni(111)及び(200)の両回折ピークが得られるように、 $2\theta=41.5$ 度、 51.5 度付近にピークトップを設定して多重ピーク分離処理をする。その際、 $K\alpha 1$ と $K\alpha 2$ のピーク分離は行わない。そのピークについて半価幅(FWHM)の測定を行い、結晶性の指標とする。

【0029】〈はんだ濡れ性試験〉はんだは、フラックススレスPb-Sn共晶はんだ(千住金属工業製)で、10mm×20mm×1.5mmの板状に加工したものを用いる。はんだリフローは、ワーク上に前記板状のはんだを載せ、ガラスチューブオープン(柴田科学製)により、真空引き後に水素100%で置換した雰囲気中で、200℃20分+260℃15分加熱後、室温まで冷却し、その状態での接合界面における接触面積の初期接触面積に対する増加分をはんだ濡れ広がり率(%)とする。

【0030】

【実施例】以下、実施例と比較例に基づいて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0031】〔実施例1~6、比較例1~4〕金属-セラミックス複合体として、焼結して得られた炭化珪素質多孔体にアルミニウム合金の溶湯を流し込み、高圧でプレスして炭化珪素質多孔体に合金を含浸させたAl-SiCを用いた。最終的に20mm×40mm×3mmの板状に加工された前記複合体に、無電解Ni-P及び無電解Ni-Bめっきを行った。実施例1、2、4、5及び比較例2~4では、まず無電解Ni-Pめっきを5 μ m形成し、水洗後、乾燥させることなく無電解Ni-Bめっきを2 μ m行った。実施例3、6及び比較例1では、Ni-PまたはNi-Bを単層で表1に示す膜厚で無電解めっきを行った。なお、めっきの膜厚は蛍光X線膜厚計(セイコーインスツルメンツ製)を用いて測定した。

【0032】無電解Ni-Pめっき及び無電解Ni-Bめっきについては、めっき液を奥野製薬製めっき液(Ni-P;トップニコロンZ、Ni-B;トップケミアロイB-1)を用いて行い、めっき温度はNi-Pを85℃、Ni-Bを65℃とした。

【0033】また、前記のめっきを施した金属-セラミックス複合体について、乾燥後、ガラスチューブオープン(柴田科学製)により表1に示す各種条件により熱処

理を行った。

【0034】

【表1】

	めっき構成	めっき膜厚	熱処理条件	FWHM(111)	はんだ濡れ広がり率	はんだ側面にヒケ	備考
実施例1	NiB/NiP	2 μ m/5 μ m	水素中250℃30min	0.98	34%	なし	
実施例2	NiB/NiP	2 μ m/5 μ m	水素中275℃30min	0.88	40%	なし	
実施例3	NiB	5 μ m	水素中275℃30min	0.87	41%	なし	
実施例4	NiB/NiP	2 μ m/5 μ m	水素中300℃30min	0.78	39%	なし	
実施例5	NiB/NiP	2 μ m/5 μ m	水素中275℃30min	0.89	38%	なし	
実施例6	NiB	2 μ m	水素中275℃30min	0.92	38%	なし	非光沢セシールあり
比較例1	NiP	5 μ m	水素中275℃30min	3.7	17%	あり	
比較例2	NiB/NiP	2 μ m/5 μ m	なし	1.45	22%	あり	
比較例3	NiB/NiP	2 μ m/5 μ m	水素中200℃30min	1.1	23%	あり	
比較例4	NiB/NiP	2 μ m/5 μ m	水素中350℃30min	0.62	15%	あり	熱処理後マイクロアツクあり

【0035】実施例1から実施例6、及び比較例1から比較例4までのX線回折による半価幅(FWHM)及びはんだ濡れ試験によるはんだ濡れ広がり率の結果を表1に示した。熱処理温度の上昇に伴い、半値幅(FWHM)が減少して、結晶化が進んでいることがわかる。濡れ広がり率は概ね30~40%であり、はんだ側面にヒケを生じている等の異常も認められなかった。Ni-Bのみを5 μ mの実施例3において、2層めっきしたものと有意差も認められず、また、熱処理雰囲気が窒素である実施例5においても水素中加熱のものと有意差は認められない。

【0036】Ni-Pめっきのみをした比較例1では、

熱処理後のFWHMが実施例1～6に比較して大きく、はんだ濡れ広がり率も小さい。Ni-Bのみを2 μ mめっきした実施例6では、薄膜由来の表面非光沢及びピンホールが認められたが、結晶性向上及びはんだ濡れ性は良好であった。比較的低温で熱処理した比較例3では、熱処理しない比較例2に比べ、結晶性の向上がややみられるものの、はんだ濡れ性の改善までには至っていない。熱処理温度の高い比較例4においては、熱処理後のNi-B表面にマイクロクラックが観察され、著しい結晶性の向上がみられるものの、はんだ濡れ広がり率は小さい。

【0037】尚、比較例1から比較例4において、実施例1から実施例6でみられなかったはんだ側面のヒケが全てにおいて部分的に認められた。これは実際に基板などをはんだ接合する際のフィレット形状に悪影響を与

え、熱衝撃を受けたとき応力集中によるクラックの原因となるので好ましくない。

【0038】

【発明の効果】本発明のはんだ付け用Ni部材は、はんだ付けする表面のNiが結晶性に優れ、耐酸化性にも優れているので、はんだ濡れ性が極めて優れている。本発明のNi材を用いた電気部品、更に電気用途等で用いられる放熱部品は、前記Ni材の特徴故に高信頼性のはんだ接合が可能であり、産業上大いに有用である。

【0039】本発明によれば、基材に安価で再現性に優れる無電解めっき法を使用して、熱処理するのみで、前記のはんだ付け特性に優れるNi材を確実に得ることができるという効果を有するし、セラミックス基板等にはんだ接合されるAl-SiC等の金属-セラミックス複合体を安価に多量に提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H01L 23/373

識別記号

FI
H01L 23/36

テマコード(参考)
M